

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-263612

(43)Date of publication of application : 28.09.1999

(51)Int.Cl.

C01B 31/04

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 10-068532

(71)Applicant : KANSAI COKE & CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 18.03.1998

(72)Inventor : KUBOTA TETSUSHI
KOYANAGI HIROKAZU
TENNOU KOUJIROU
SAITO TAKASHI

(54) MODIFIED PARTICLE OF SCALELIKE NATURAL GRAPHITE, ITS PRODUCTION, AND SECONDARY CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide modified particles of a scalelike natural graphite comprising spherical particles having a specified structure and characteristics by modifying scalelike natural graphite particles while good properties of the particles are maintained, to provide a producing method of modified particles, and to provide a secondary cell showing a small decrease in the discharge capacity at a large discharge current by using an electrode material comprising the modified particles having good slurry characteristics.

SOLUTION: The modified particles are spherical particles produced by modifying scalelike natural graphite particles into spheres. The spherical particles satisfy the following requirements. The requirements are (a) the sphericity of the particle is >0.86 . (b) When fracture plane of the particle is observed with a microscope, it has a cabbage-like appearance with graphite chips projecting in various directions. (c) The peak intensity ratio I_{h10}/I_{h002} , which represents the index of randomness of orientation, on the 110 plane (a plane perpendicular to the graphite layer) to the 002 plane (a plane parallel to the graphite layer) by X-ray diffraction analysis is >0.0050 .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-263612

(43)公開日 平成11年(1999) 9月28日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 1 B 31/04

C 0 1 B 31/04

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

D

4/58

4/58

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平10-68532

(22)出願日

平成10年(1998) 3月18日

(71)出願人 000156961

関西熱化学株式会社

兵庫県尼崎市大浜町2丁目23番地

(72)発明者 久保田 哲史

兵庫県尼崎市大浜町1丁目1番地 関西熱

化学株式会社研究開発センター内

(72)発明者 小柳 寛和

兵庫県尼崎市大浜町1丁目1番地 株式会

社ケイエヌラボアナリシス尼崎事業所内

(72)発明者 天能 浩次郎

兵庫県尼崎市大浜町1丁目1番地 関西熱

化学株式会社研究開発センター内

(74)代理人 弁理士 大石 征郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 鱗片状天然黒鉛改質粒子、その製造法、および二次電池

(57)【要約】

【課題】 原料である鱗片状天然黒鉛粒子の良さを維持しながらもそれを改質加工して、独特の構造および特性を有する球形化粒子からなる鱗片状天然黒鉛改質粒子を提供すること、そのような改質粒子の製造法を提供すること、さらにはそのような改質粒子からなるスラリー特性が良好な電極材料を用いた大きな放電電流値での放電容量の低下が小さい二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 鱗片状天然黒鉛粒子を球形に近づくように改質した球形化粒子である。この球形化粒子は、(a)円形度が0.86以上であること、(b)破断面の顕微鏡観察では、黒鉛切片が種々の方向に向かうキャベツ状の外観を有していること、および、(c)配向のランダム性の指標となるX線回折法による002面(黒鉛層と水平な面)と110面(黒鉛層に垂直な面)のピーク強度比 I_{h110}/I_{h002} が0.0050以上であること、の要件を全て満たしているものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 鱗片状天然黒鉛粒子を球形に近づくように改質した球形化粒子であって、該球形化粒子が、(a) 円形度が0.86以上であること、(b) 破断面の顕微鏡観察では、黒鉛切片が種々の方向に向かうキャベツ状の外観を有していること、および、(c) 配向のランダム性の指標となるX線回折法による002面（黒鉛層と水平な面）と110面（黒鉛層に垂直な面）のピーク強度比 I_{h110}/I_{h002} が0.0050以上であること、の要件を全て満たしているものであることを特徴とする鱗片状天然黒鉛改質粒子。

【請求項2】 ジェット気流同士が衝突する衝突域と流動域とを有する槽(1)を用い、フィーダー(2)から槽(1)内に鱗片状天然黒鉛粒子を仕込むと共に、槽(1)の下部側に設けた対向ノズル(3)からジェット気流を吹き込むことにより、槽(1)内の下部側の衝突域では粒子同士を衝突させ、槽(1)内の上部側の流動域では粒子を循環流動させ、一方分級限界以下の微粉は槽(1)の上部に設けた分級機(4)により槽外に排出させること、および上記の操作をパッチで行うことにより、(a) 円形度が0.86以上であること、(b) 破断面の顕微鏡観察では、黒鉛切片が種々の方向に向かうキャベツ状の外観を有していること、および、(c) 配向のランダム性の指標となるX線回折法による002面（黒鉛層と水平な面）と110面（黒鉛層に垂直な面）のピーク強度比 I_{h110}/I_{h002} が0.0050以上であること、の要件を全て満たしている球形化粒子を得ることを特徴とする鱗片状天然黒鉛改質粒子の製造法。

【請求項3】 請求項1の鱗片状天然黒鉛改質粒子を電極材料とする二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、原料である鱗片状天然黒鉛粒子を球形に近づくように改質した鱗片状天然黒鉛改質粒子およびその製造法に関するものである。またその改質粒子を電極材料とする二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 天然黒鉛は、原鉱石を粗砕、中砕してから、物理的または化学的な精練を行って純度を上げ、さらに目的粒度にまで粉碎を行うのが通常である。

【0003】 天然黒鉛の目的粒度にまでの粉碎に関し、「最新粉粒体プロセス技術集成〈プロセス編〉、株式会社産業技術センター発行、昭和49年3月15日第一版第1刷発行」の「25. 黒鉛」の章の275頁には、

「摩擦粉碎型によるものは粒子が扁平になりやすく、流体エネルギー型の粉碎では粒子同士の摩擦がふえるためか、角のとれた丸味のある形状のものが得られる。衝撃摩擦型の粉碎では、粉碎はよく進むが1 μ 以下の微粉末になると付着しやすく凝集体を形成し、かさ比重などが

低下するため、見掛上、粗く感ずる場合もある。」との説明があり、その274～275頁の図25. 3には粉碎による粒子の形態変化の写真が掲載されている。

【0004】 本出願人の出願にかかる特開平8-213020号公報および特開平8-298117号公報には、鱗片状天然黒鉛をジェットミル粉碎することにつき開示があり、実施例では、ホソカワミクロン製ミクロンジェットやアルビネ製カウンタージェットミルを用いて粉碎を行っている。これらの公報には、鱗片状天然黒鉛は、ボールミルなどの通常の磨砕方式では圧潰してつぶれたような状態で破砕されるのに対し、ジェットミル粉碎によれば鱗片状のままシャープに細断されとの説明がある。

【0005】 鱗片状天然黒鉛は、二次電池の電極材料、殊にリチウム二次電池用負極材料として用いることができる。鱗片状天然黒鉛をこの用途に用いるときは、鱗片状天然黒鉛を溶媒およびバインダーと混合してスラリー化し、対象物に塗布することが多い。この場合、鱗片状天然黒鉛が文字通り鱗片状（板状）の形状を有することから、溶媒およびバインダーとの混合時の流動性が悪く、所定の粘性を得るためには大量の溶媒の使用が必要となり、所定厚みの塗布層を形成できないことがある。そこで流動性を改善するために、従来は、粒子径が数 μ mになるまで粉碎する方法、各種の界面活性剤を添加して流動性を確保する方法、長時間強撹拌する方法などがとられていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上記の「最新粉粒体プロセス技術集成〈プロセス編〉」には、流体エネルギー型の粉碎により角のとれた丸味のある形状のものが得られるとあるものの、それは、粉碎の範ちゅうの中で天然黒鉛粒子の角が取れることを意味し、球のようにすることを意味しているわけではない。

【0007】 上記の特開平8-213020号公報および特開平8-298117号公報の記載も、やはり粉碎の範ちゅうの中で、鱗片状天然黒鉛を鱗片状を失わないで粉碎することを意図している。

【0008】 上述のように、鱗片状天然黒鉛粒子を粉碎することは知られているが、原料である鱗片状天然黒鉛粒子を球形に近づくように改質加工することにより球形化粒子とすることは、未だ知られていないものと信じられる。

【0009】 そして鱗片状天然黒鉛を二次電池の電極材料として用いる場合、流動性を確保するために天然黒鉛を微細に粉碎する方法は、黒鉛が滑りやすいために5 μ m以下にすることは実際には容易ではなく、またそれ以上の大きさでは流動性の改善効果が小さい。そして用途によっては粒子径を過度に小さくすることが制限されることがあるが、そのような場合には対処しえないことになる。界面活性剤の添加は、流動性の改善に効果がある

ものの、界面活性剤の選定とその混合量のバランスが難しく、たえず最適な状態を保持することが困難であることが多い。また用途によっては界面活性剤の添加が制限されるので、そのような用途には不適当となる。長時間強撹拌することで流動性を改善する方法は、時間と労力を要するので工業的に不利となることを免かれず、また長時間の強撹拌によっても必要な流動性が得られないことが多い。

【0010】本発明は、このような背景下において、原料である鱗片状天然黒鉛粒子の良さを維持しながらもそれを改質加工して、独特の構造および特性を有する球形化粒子からなる鱗片状天然黒鉛改質粒子を提供すること、そのような鱗片状天然黒鉛改質粒子の製造法を提供すること、さらにはそのような改質粒子からなるスラリー特性が良好な電極材料を用いた大きな放電電流値での放電容量の低下が小さい二次電池を提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の鱗片状天然黒鉛改質粒子は、鱗片状天然黒鉛粒子を球形に近づくように改質した球形化粒子であって、該球形化粒子が、(a) 円形度が0.86以上であること、(b) 破断面の顕微鏡観察では、黒鉛切片が種々の方向に向かうキャベツ状の外観を有していること、および、(c) 配向のランダム性の指標となるX線回折（反射法）による002面（黒鉛層と水平な面）と110面（黒鉛層に垂直な面）のピーク強度比 I_{h110}/I_{h002} が0.0050以上であること、の要件を全て満たしているものであることを特徴とするものである。

【0012】本発明の鱗片状天然黒鉛改質粒子の製造法は、ジェット気流同士が衝突する衝突域と流動域とを有する槽(1)を用い、フィーダー(2)から槽(1)内に鱗片状天然黒鉛粒子を仕込むと共に、槽(1)の下部側に設けた対向ノズル(3)からジェット気流を吹き込むことにより、槽(1)内の下部側の衝突域では粒子同士を衝突させ、槽(1)内の上部側の流動域では粒子を循環流動させ、一方分級限界以下の微粉は槽(1)の上部に設けた分級機(4)により槽外に排出させること、および上記の操作をバッチで行うことにより、(a) 円形度が0.86以上であること、(b) 破断面の顕微鏡観察では、黒鉛切片が種々の方向に向かうキャベツ状の外観を有していること、および、(c) 配向のランダム性の指標となるX線回折（反射法）による002面（黒鉛層と水平な面）と110面（黒鉛層に垂直な面）のピーク強度比 I_{h110}/I_{h002} が0.0050以上であること、の要件を全て満たしている球形化粒子を得ることを特徴とするものである。

【0013】本発明の二次電池は、上記の鱗片状天然黒鉛改質粒子を電極材料とするものである。

【0014】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。

【0015】〈鱗片状天然黒鉛改質粒子〉本発明の鱗片

状天然黒鉛改質粒子は、鱗片状天然黒鉛粒子を球形に近づくように改質した球形化粒子であって、次の要件を全て満足しているものである。なお、(a) の円形度、(b) のピーク強度比 I_{h110}/I_{h002} の測定法については、後述の実施例の個所で説明しかつ定義する。

(a) 円形度が0.86以上であること。

(b) 破断面の顕微鏡観察では、黒鉛切片が種々の方向に向かうキャベツ状の外観を有していること。

(c) 配向のランダム性の指標となるX線回折法による002面（黒鉛層と水平な面）と110面（黒鉛層に垂直な面）のピーク強度比 I_{h110}/I_{h002} が0.0050以上であること。

【0016】(a) の円形度に関し、本発明の球形化粒子はこの円形度が0.86以上、好ましくは0.88以上である。ちなみに、市場で入手できる鱗片状天然黒鉛粒子の円形度はたとえば0.84程度である。円形度は粒子を二次元平面に投影したときの指標であるので、原料の鱗片状天然黒鉛粒子と本発明の球形化粒子とは数値的には接近しているように見えるが、円形度が上がるとその数値から予想される以上に実際にはかなり球形化が進んでいる。

【0017】(b) の破断面の外観は、次の(c) の配向指標にも関係しているが、本発明の球形化粒子の特徴を外観の上から表わしている。原料の段階での鱗片状天然黒鉛粒子は、顕微鏡観察で黒鉛切片がほぼ同一方向にのみ層状になっていることが確認されるが、本発明の球形化粒子にあつては、黒鉛切片が種々の方向に向かつており、キャベツ状の外観を有している。この外観から、本発明の球形化粒子にあつては、鱗片状天然黒鉛の層状構造を含みながらも、その構造がキメラ状に改質されたものであることがわかる。

【0018】(c) の配向指標に関し、本発明の球形化粒子は、配向のランダム性の指標となるX線回折（反射法）による002面（黒鉛層と水平な面）と110面（黒鉛層に垂直な面）のピーク強度比 I_{h110}/I_{h002} が、0.0050以上、好ましくは0.0080以上、さらに好ましくは0.0100以上である。ちなみに、市場で入手できる鱗片状天然黒鉛粒子のピーク強度比 I_{h110}/I_{h002} は0.0015~0.0018程度かその前後であり、本発明の球形化粒子のそれと比較すると顕著に小さく、配向のランダム性が極端に小さい。

【0019】〈鱗片状天然黒鉛改質粒子の製造法〉上述の(a)、(b)および(c)の要件を全て満たしている球形化粒子からなる本発明の鱗片状天然黒鉛改質粒子は、好適には、以下に述べる方法により工業的に製造することができる。

【0020】すなわち、この改質粒子は、ジェット気流同士が衝突する衝突域と流動域とを有する槽(1)を用い、フィーダー(2)から槽(1)内に鱗片状天然黒鉛粒子を仕込むと共に、槽(1)の下部側に設けた対向ノズル(3)からジェット気流を吹き込むことにより、槽(1)内

の下部側の衝突域では粒子同士を衝突させ、槽(1)内の上部側の流動域では粒子を循環流動させ、一方分級限界以下の微粉は槽(1)の上部に設けた分級機(4)により槽外に排出させること、および上記の操作をバッチで行うことにより製造することができる。

【0021】原料である黒鉛粒子としては、結晶性の高い鱗片状天然黒鉛粒子を用いる。この鱗片状天然黒鉛は、通常85%から99%を上まわる程度の純度で入手できるので、もし必要なら、適当な手段でさらに純度を高めておくことができる。

【0022】原料として仕込む鱗片状天然黒鉛の粒度は、用途によっても異なるので一概には決められないが、二次電池の電極材料の場合には、平均粒径で1~100 μm 程度、殊に5~60 μm 程度とすることが多い。

【0023】原料である鱗片状天然黒鉛粒子の改質のための装置としては、ジェット気流同士が衝突する衝突域と流動域とを有する槽(1)を用いる。この槽(1)としては、たとえば、市場にある流動層式カウンタージェットミルを転用したり、それを本発明の目的に改良したりしたものをを用いることができる。

【0024】槽(1)のフィーダー(2)からは、槽(1)内に鱗片状天然黒鉛粒子を仕込む。フィーダー(2)は、ホッパー式として槽(1)の適当個所に設置することが好ましく、その場合にはフィーダー(2)を改質粒子の取出口として利用することができる。またフィーダー(2)は、スクリー式として槽(1)の下部に設けることもできる。槽(1)内への鱗片状天然黒鉛粒子の仕込み量は、槽(1)の有効スペースを考慮して決定されるが、それほどの厳密性は要求されない。ただし、仕込み量が極端に少ないときは粒子の流動が円滑に行われず、仕込み量が極端に多いときは粒子の破碎が過多となって目的性状の改質粒子が得られがたくなる。

【0025】槽(1)の下部側には槽壁を貫通して対向ノズル(3)を設け、対向ノズル(3)からジェット気流を吹き込むことにより、槽(1)内の下部側の衝突域では気流に入った粒子同士を衝突させる。この対向ノズル(3)は、複数個、殊に3個を配することが好ましい。対向ノズル(3)から吹き込むジェット気流の速度、吹き込みガス量、槽圧などは、円滑な衝突と流動が達成できるように設定され、操作時間を適宜に設定することにより所望の程度の球形化が図られるようにする。

【0026】槽(1)内の下部側の衝突域では粒子同士の衝突が起こるが、槽(1)内の上部側の流動域では粒子の循環流動が起こる。定常状態においては、粒子は概ね、槽(1)の中心部で吹き上がり、槽(1)の壁際に沿って舞い降りる。

【0027】槽(1)の上部には分級機(4)を設け、分級限界以下の微粉を槽外に排出させる。分級機(4)は、高速回転分級機を用いるのが通常である。このときの排出

量は、原料として用いる鱗片状天然黒鉛粒子の粒度によって異なる。

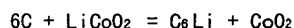
【0028】上記の操作はバッチで行うことが重要である。通常のジェットミル粉碎のように操作を連続で行い、原料粒子を連続的に供給し、槽の上部から粉碎後の粒子を連続的に取り出したのでは、目的とする改質粒子を得ることができない。

【0029】上記の操作を、条件を調節して行うことにより、先に述べた(a)、(b)および(c)の条件を満足する球形化粒子が得られる。

【0030】〈二次電池〉上記の球形化粒子(鱗片状天然黒鉛改質粒子)は、主として、非水系二次電池の電極材料、殊にリチウム二次電池用の負極材料として好適に用いることができる。リチウム二次電池用負極材料のほか、ポリマー電池(ペーパー電池)などの電極材料としても用いることができる。このような電極材料に限らず、導電性塗料、ブレーキディスク用摺動材、電気粘性流体の構成粒子をはじめとする種々の用途にも使うことができる。

【0031】リチウム二次電池における正極材料としては MnO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 LiFeO_2 などが用いられ、電解液としては、エチレンカーボネートなどの有機溶媒や、該有機溶媒とジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシメタン、エトキシメトキシエタンなどの低沸点溶媒との混合溶媒に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 などの電解液溶質を溶解した溶液が用いられる。

【0032】リチウム二次電池の場合の充放電反応は下式の通りであり(左辺から右辺への反応が充電反応、右片から左辺への反応が放電反応)、リチウムイオンが正極と負極の間を行き来する。



【0033】〈作用〉本発明に従ってジェット気流同士が衝突する衝突域と流動域とを有する槽(1)を用いてバッチ操作を行うことにより、衝突による粒子同士の凝集・付着・圧着・成長等による改質、角がとれる磨砕などが起こり、その結果として粒度分布の変化、配向の変化などをもたらす。上述の(a)、(b)および(c)の要件を全て満たす球形化した改質粒子を得ることができる。

【0034】この改質粒子は形状が球形に近づいておりかつ鱗片状の単位を有しながらも独特のランダム配向性を有している。そのため、この球形化粒子を用いてスラリーを調製すると、スラリー化時の溶媒量が少量であっても粘度が低く流動性が保たれるため、スラリーの固形分濃度を高くすることができる上、長期間スラリーの状態で保管しても沈降しがたく、たとえ沈降しても粒子が丸いため空間を保って完全には凝固しないので、使用時に簡単な攪拌を行うだけで再スラリー化が容易に達成できる。また、たとえばこれをリチウム二次電池用の負極

材料として用いた場合、大きな放電電流値での放電容量の低下が小さくなるので（負荷特性が向上するので）、高負荷、高容量電池用の負極材として好適である。これは、電極の銅箔上に塗布された黒鉛層内において粒子の形状が丸くなっていること、および粒子が鱗片状結晶単位を有しながらも1つの粒子においてその配向性がランダム化しているため空隙が多く、電極に垂直方向にも電解液流路が形成され、リチウムイオンの移動が円滑になるのではないと思われる。

【0035】

【実施例】次に実施例をあげて本発明をさらに説明する。

【0036】《改質粒子の製造》

実施例1～5、比較例1～2

下記のようにして、原料としての鱗片状天然黒鉛から改質粒子を製造した。

【0037】《製造装置》図1は実験に用いた鱗片状天然黒鉛改質粒子の製造装置の模式図である。この試験装置は円筒状の槽(1)からなり（寸法は図1に付記してある）、槽(1)の下部側には3個の対向ノズル(3)（ノズル内径 6.3mm）を中心を向くように対向配置してあり（図1にはそのうちの1個のみを示してある）、槽(1)の頂部には分級機(4)の一例として的高速回転分級機を配置してある。フィーダー(2)は槽(1)の側壁に設けてあり、槽(1)の底部には吹き上げノズル(5)を設けてある。

【0038】《改質操作》中国産の鱗片状天然黒鉛（粒度：100メッシュ90%以上通過、純度：99%以上）をカウンター式ジェットミルにて平均粒子径が20μmまたは50μmになるまで粉碎し、原料として用いた。

【0039】上記の原料粒子をフィーダー(2)から槽(1)に所定量（1kg、3kgまたは8kg）仕込むと共に、3個の対向ノズル(3)のそれぞれから空気を吹き込み、所定時間かけて粒子の改質加工を行った。その間、頂部に設けた分級機(4)により、約5μm以下の微粉を排出した。

【0040】上記の操作後、吹き上げノズル(5)から空気を送り込んで槽(1)の改質粒子をフィーダー(2)から取り出し、目的とする球形化粒子（改質粒子）を得た。

【0041】《改質粒子の破断面図と原料粒子の外観図》図2は、本発明の球形化粒子（改質粒子）の破断面図（実施例2で得られた球形化粒子をエポキシ樹脂で固定し、液体窒素で凍結固化後、破断したときの破断面を示した倍率5000倍の顕微鏡写真の複写図）である。図2から、本発明の球形化粒子（改質粒子）にあつては、黒鉛切片が種々の方向に向かったキャベツ状の外観を有して、鱗片状天然黒鉛の層状構造を含みながらも、その構造がキメラ状に改質されていることがわかる。

【0042】一方、図3は、原料として用いた鱗片状天

然黒鉛粒子の外観図（倍率2000倍の顕微鏡写真の複写図）である。図3から、原料の鱗片状天然黒鉛粒子にあつては、黒鉛切片が単にほぼ同一方向にのみ層状になっていることがわかる。

【0043】《改質粒子の円形度》実施例で得られた球形化粒子および原料として用いた鱗片状天然黒鉛粒子の円形度を、粒子を写真撮影して、10μm以上の径を持つ粒子について、

円形度＝（相当円の周囲長）／（粒子投影像の周囲長）

により求めたところ、鱗片状天然黒鉛粒子は粒径にかかわらず円形度が0.84であつたのに対し、本発明の球形化粒子の円形度は0.88～0.92と増大していた。ここで相当円とは、撮像した粒子像と同じ投影面積を持つ円である。粒子投影像の周囲長とは、2値化された粒子像のエッジ点を結んで得られる輪郭線の長さである。図4は、粒子の円形度の求め方を示した説明図であり、黒の円の周長が相当円の周囲長、白の折線でできた多角形の周長が粒子投影像の周囲長である。

【0044】《改質粒子の配向性》配向のランダム性の指標となるX線回折法による002面（黒鉛層と水平な面）と110面（黒鉛層に垂直な面）のピーク強度比 I_{h110}/I_{h002} は、予備的な試験で、走査速度、回転速度についての影響は小さいことを見出ししていたので、次の条件にて測定した。

【0045】

・装置：理学株式会社製の「RINT2000」

・セル：内径 2.4cm、高さ 0.315cm

・セルへの試料の充填：粉体を2g計量し、半径 1.2cmの金型に入れ、負荷500kgで厚みが 0.315cmになるまでプレスする。

・試料密度： $2.0\text{ g} / [(1.2)^2\text{ cm}^2 \times \pi \times 0.315\text{ cm}] = 1.40\text{ g/cm}^3$ （電池試験の電極密度と同じ）

・測定角度：3～90°

・走査速度：9°/min

・回転数：60rpm

・データ処理：積分強度計算、平滑化点数9点、自動バックグラウンド除去。002面ピーク（26.5°）、110面ピーク（77.5°）のピーク面積から、次の式により算出した。

ピーク強度比 $I_{h110}/I_{h002} = (\text{net Int (002) 面}) / (\text{net Int (110) 面})$

【0046】その結果、原料の鱗片状天然黒鉛粒子のピーク強度比は0.0015、0.0018であつたのに対し、本発明の球形化粒子のピーク強度比は0.0072～0.0150と顕著に数値が大きくなっており、配向のランダム性が進んでいることがわかった。図5に改質操作時間とピーク強度比との関係をプロットした図を示す。

【0047】《条件および結果のまとめ》条件および結果を下記の表1にまとめて示す。実施例1～2は比較例1の原料粒子を用いて改質操作を行ったもの、実施例3

～5は比較例2の原料粒子を用いて改質操作を行ったものである。空気速度とあるのは、槽(1)の内径250mm部分の流速である。嵩密度は、容積100ccのメスシリンダーに30～50gの粒子を入れ、軽くシリンダー壁*

*を叩いてから体積を測定することにより求めたものである。

【0048】

【表1】

	比較例／原料粒子		実施例／改質粒子				
	1	2	1	2	3	4	5
原料仕込み量(kg)	-	-	1	3	1	8	1
空気圧(kg/cm ²)	-	-	1	1	1	1	2
空気量(m ³ /min)	-	-	2.2	2.2	2.2	2.2	3.3
空気速度(m/sec)	-	-	0.75	0.75	0.75	0.75	1.12
操作時間(min)	-	-	5	50	15	60	30
粒子径(μm)	20	50	17	10	45	37	40
円形度(-)	0.84	0.84	0.88	0.90	0.91	0.91	0.92
嵩密度(g/cc)	0.3	0.5	0.6	0.8	0.8	0.9	0.9
ピーク強度比	0.0015	0.0018	0.0087	0.0150	0.0072	0.0110	0.0092

【0049】〈円形度と改質操作時間との関係〉比較例2の原料粒子につき、改質操作時間を10分、20分、30分、40分、50分と変更して、改質操作時間と円形度との関係を調べた。結果を図6に示す。

【0050】《二次電池》

〈スラリーの評価〉リチウム二次電池用の負極材料としての適性を見るため、比較例の原料粒子および実施例の改質粒子を用いて、次の実験を行った。

【0051】上述の比較例1～2の原料粒子または実施例1～5で得た改質粒子100重量部と、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデン3重量部と、溶媒としてのN-メチルピロリドンの適量とを混合攪拌することにより、スラリーを作ったところ、塗工操作に好適な流動性のよい粘度である600cps/20℃の粘度(スパイラル回転粘度計を用いて測定)が得られるときのスラリー濃度は次の通りであり、実施例の改質粒子を用いた場合にはスラリーの固形分濃度を高くすることができることがわかった。

- ・比較例1の原料粒子…26重量%
- ・比較例2の原料粒子…30重量%
- ・実施例1の改質粒子…35重量%
- ・実施例2の改質粒子…35重量%
- ・実施例3の改質粒子…40重量%
- ・実施例4の改質粒子…38重量%
- ・実施例5の改質粒子…38重量%

【0052】このようにして調製したスラリーを室温下に1週間静置したときは、いずれの場合も粒子が沈降して層分離していたが、比較例の原料粒子を用いた場合に比し、実施例の改質粒子を用いた場合には簡単な攪拌で容易に再スラリー化することができた。

【0053】〈電池試験、充放電性能〉比較例1、2の原料粒子および実施例2、5で得た改質粒子を用いて調製した上述のスラリーを銅箔に塗布し、乾燥後、プレスを行って粒子密度を1.4g/ccに調整し、試験極を作製した。リチウム箔をステンレス板に圧着したものを対極とし、2極式セルとした。組み立ては、水分値20ppm以下に調整したドライボックス内で行い、電解液としては1M-LiPF₆ / (EC+DEC(1:1))、すなわちエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの容積比で1:1の混合溶媒にLiPF₆を1Mの割合で溶解したものを用いた。

【0054】充放電試験は、放電電流0.05C(0.2mA/cm²)、1.0C(3.7mA/cm²)、2.0C(8.0mA/cm²)の条件で行った。充電はいずれも0.1mA/cm²で行った。充放電性能試験の結果を次の表2に示す。表2から、実施例においては大きな放電電流値2Cでの放電容量の低下が小さくなっていること、すなわち、高負荷、高容量電池用の負極材に好適であることがわかる。

【0055】

【表2】

	放電電流			容量比率 (%)
	0.05C	1.0C	2.0C	
比較例1	345	280	110	32
比較例2	345	322	142	41
実施例2	345	340	270	78
実施例5	340	340	280	82

放電電流の欄の数値は放電容量(mAh/g)。

容量比率は $100 \times (2.0C \text{ の放電容量}) / (0.05C \text{ の放電容量})$ 。

【0056】

【発明の効果】本発明の鱗片状天然黒鉛改質粒子は、円形度が高く、破断面の顕微鏡観察では黒鉛切片が種々の方向に向かうキャベツ状の特異な外観を有しており、配向のランダム性の指標となるX線回折法による002面（黒鉛層と水平な面）と110面（黒鉛層に垂直な面）のピーク強度比 I_{h110} / I_{h002} が顕著に高い。

【0057】そのため、スラリー化時に固形分濃度を高くしても（つまり溶媒の使用量を少なくしても）、塗布に適した粘度にすることができ、スラリーの操作性が良く、銅箔等に塗布して極板を作るときの塗布性、結着性が容易である。

【0058】また、この改質粒子をたとえばリチウム二次電池用の負極材料として用いた場合、大きな放電電流値での放電容量の低下が小さくなるので、高負荷、高容量電池用の負極材に好適である。

【0059】そしてこの改質粒子は、ジェット気流同士が衝突する衝突域と流動域とを有する槽(1)を用いてパッチ操作を行うことにより容易に製造できるので、工業的な生産性の点でも有利である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実験に用いた鱗片状天然黒鉛改質粒子の製造装置の模式図である。

【図2】本発明の球形化粒子（改質粒子）の破断面（実施例2で得られた球形化粒子をエポキシ樹脂で固定し、液体窒素で冷凍固化後、破断したときの破断面を示した倍率5000倍の顕微鏡写真の複写図）である。

【図3】原料として用いた鱗片状天然黒鉛粒子の外観図（倍率2000倍の顕微鏡写真の複写図）である。

【図4】粒子の円形度の求め方を示した説明図である。

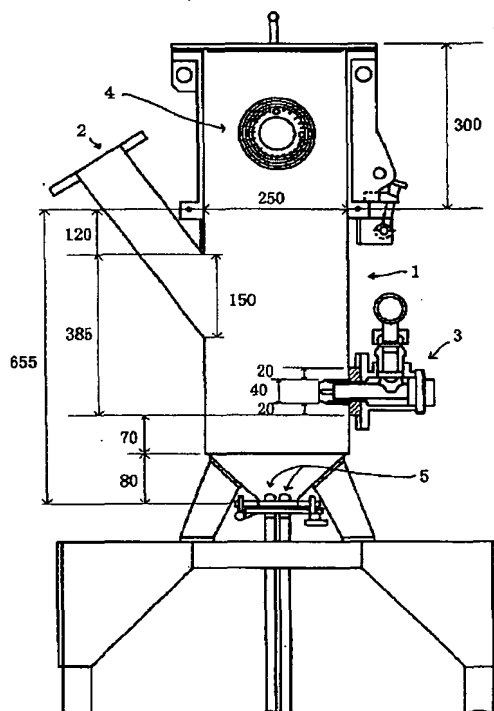
【図5】改質操作時間とピーク強度比との関係をプロットした図である。

【図6】円形度と改質操作時間との関係を示した図である。

【符号の説明】

- (1) …槽、
- (2) …フィーダー、
- (3) …対向ノズル、
- (4) …分級機、
- (5) …吹き上げノズル

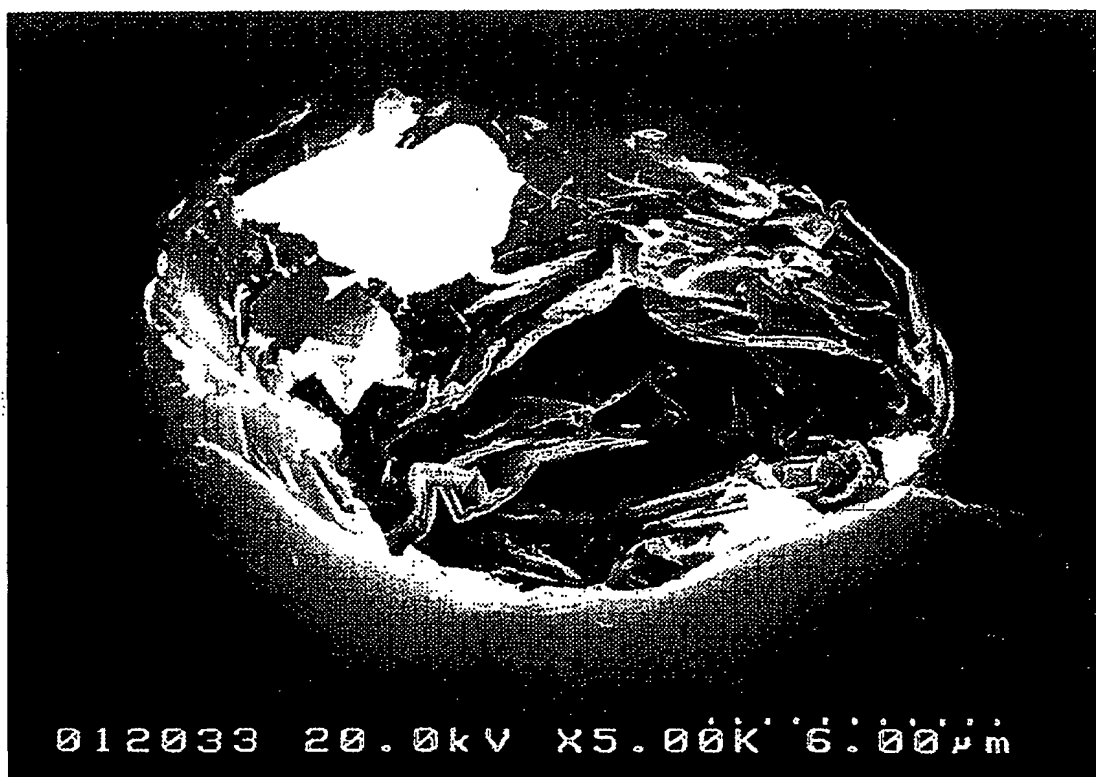
【図1】



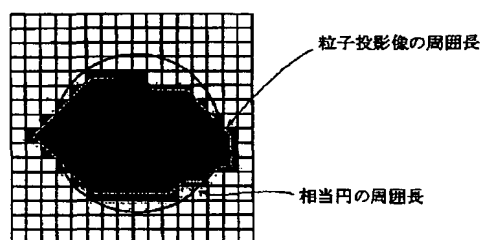
【図3】



【図2】

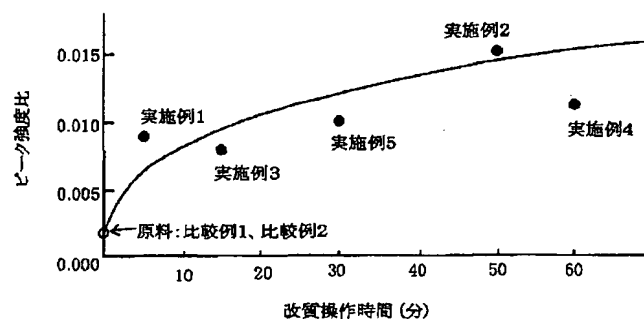


【図4】

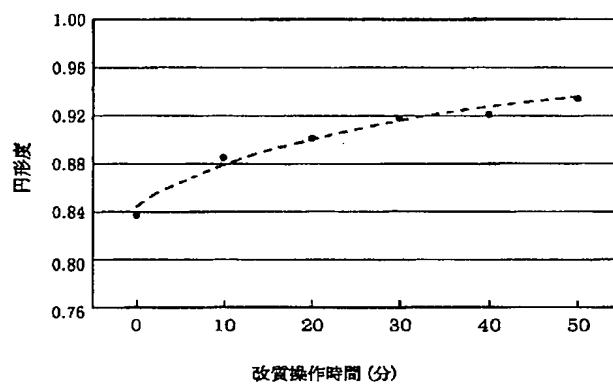


$$\text{円形度} = \frac{\text{相当円の周囲長}}{\text{粒子投影像の周囲長}}$$

【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 斎藤 俊

兵庫県尼崎市大浜町1丁目1番地 関西熱

化学株式会社研究開発センター内